

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

VERSIÓN CORREGIDA

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
1 de Febrero de 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 01/07148 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁶: B01D 53/22,
67/00, 71/68, 69/08

(74) Mandatario: CARPINTERO LOPEZ, Francisco; Her-
rero & Asociados, S.L., Alcalá, 35, E-28014 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES99/00279

(81) Estados designados (*nacional*): AE, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Fecha de presentación internacional:
27 de Agosto de 1999 (27.08.1999)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 9901652 22 de Julio de 1999 (22.07.1999) ES

(84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), patente euroasiática
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*):
DAVID SYSTEMS TECHNOLOGY, S.L. [ES/ES]; Car-
bonero y Sol, 30, E-28006 Madrid (ES).

Publicada:

— Con informe de búsqueda internacional.

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): BLACH
VIZOSO, Ricardo [ES/ES]; Edificio Enekuri, Pabellón
10, E-48950 Asua-Erandio (ES). ~~KOTENKO~~, Alexan-
der [RU/ES]; Edificio Enekuri, Pabellón 10, E-48950
Asua-Erandio (ES). ~~AMIRKHANOV~~, Dimitri [RU/ES];
Edificio Enekuri, Pabellón 10, E-48950 Asua-Erandio
(ES). ~~TULSKY~~, Mikhail [RU/ES]; Edificio Enekuri,
Pabellón 10, E-48950 Asua-Erandio (ES). ~~EATEEV~~,
Vladimir [RU/ES]; Edificio Enekuri, Pabellón 10,
E-48950 Asua-Erandio (ES).

(48) Fecha de publicación de esta versión corregida:
12 de Abril de 2001

(15) Información sobre la corrección:
véase la Gaceta del PCT No. 15/2001 de 12 de Abril de
2001, Sección II

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

WO 01/07148 A1

(54) Title: POLYMER MEMBRANE FOR THE SEPARATION OF GAS MIXTURE

(54) Título: MEMBRANA DE POLIMERO PARA LA SEPARACION DE MEZCLAS DE GASES

(57) Abstract: The membrane of the invention comprises asymmetric hollow fiber, obtained from polyethersulfur for pervaporation purposes, and treated with mixtures of liquids (C₂H₅OH+X) wherein X is toluene, acetone, dimethylformamide with a content between 7 and 12 % by volume of the mixture, and further treated with a solution at 2.5 % by volume of urethane siloxane in isopropyl alcohol.

(57) Resumen: Esta membrana comprende fibra hueca asimétrica, a partir de polietersulfuro con fines de pervaporación, tratada con mezclas de líquidos (C₂H₅OH+X) en la que X=tolueno, acetona, dimetilformamida con un contenido entre un 7 - 12 % en volumen de la mezcla, tratando posteriormente con una disolución al 2,5 % en volumen de uretanosiloxano en alcohol isopropílico.

MEMBRANA DE POLIMERO PARA LA SEPARACION DE MEZCLAS DE
GASES

OBJETO DE LA INVENCION

5

La invención está destinada a la tecnología de membranas de separación de mezclas de gases y se puede aplicar en un producto químico, refinerías de petróleo, industrias del gas natural, así como en otras ramas de la industria petroquímica, y se puede usar para la separación de mezclas gaseosas tecnológicas, incluyendo hidrógeno y/o componentes de gas natural con amplio contenido de sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos pesados.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la actualidad el progreso en las tecnologías de productos químicos está conectado con las nuevas tecnologías de ahorro de energía. Uno de tales procedimientos en perspectiva es la separación por membranas de mezclas de gases.

Los procedimientos de membranas atraen a los técnicos por sus reducidos gastos de comportamiento en el campo, simplicidad de equipo y servicio, y ausencia de equipo completo de intercambio de frío y calor.

Desde mediados de los años 80 la separación por membranas ha desplazado los métodos tradicionales de división de gases, tales como el método criogénico de división y adsorción de funcionamiento a presión. En este momento, la tecnología de membranas se ha convertido en la más extendida en las siguientes ramas de la industria:

separación de hidrógeno en procedimientos de química del petróleo y refinería del petróleo;

- eliminación de dióxido de carbono del gas natural;
- separación de aire obteniendo nitrógeno altamente enriquecido, y enriquecido antes del 40% de caudal de oxígeno en pleno aire.

5 Una de las aplicaciones más importantes de las membranas de polímeros es la separación y refinado de hidrógeno a partir de los gases de combustible de las refinерías de petróleo. Esto se explica por el coste principal muy elevado de la producción de hidrógeno en
10 instalaciones de un solo propósito, y la posibilidad de usar cualquier otra fuente para obtener hidrógeno presenta un gran interés para los especialistas.

Las fuentes principales de gases residuales que contienen hidrógeno de la química del petróleo son:

- 15 · el purgado de gas de la síntesis de amoníaco;
- el purgado de gases en la producción de metanol, estireno y otros;
- el gas residual del craking por vapor;
- el gas residual de la hidrodeshidrogenación de
20 tolueno.

Las fuentes de gases residuales en los procesos de la refinерía del petróleo son:

- gas residual del reformado catalítico;
- gas residual del craking catalítico;
- 25 · gas de escape de la hidra-desulfuración;
- gas de escape del hidrocraking.

Sin embargo, es necesario observar que el uso de membranas de polímeros se realizó habitualmente por los medios con contenidos de hidrocarburos pesados menores
30 que en 3-4% en volumen, cuando los contenidos eran más elevados se observó un efecto plastificante reversible con pérdida de características selectivas, pero sin la

destrucción mecánica. Según han demostrado las investigaciones de los inventores, cuando se reducen las concentraciones de hidrocarburos pesados por debajo del 2-3% en volumen gradualmente se restaura la característica selectiva (pero no más del 80% del inicio).

La mayoría ha acogido el método de membranas para eliminar dióxido de carbono a partir del gas natural. La tecnología de membrana permite, en un procedimiento similar a una sola etapa, reducir una concentración de CO₂ desde 5-7% en volumen a 1,0-1,5% en volumen. Se realizaron primero con una membrana a base de acetato de celulosa de "Separex Corporation" [Schell W. J. y otros, J. Chem. Eng. Progress. 1982, v. 78, no. 10, pp. 33-37], y también polisulfona de la compañía "Monsanto" [Monsanto Company], Prism Separators por Monsanto. Para una variedad diferentes fuentes de gas natural (Rusia, Canadá, SAR), estas membranas necesitan una significativa modernización en cuanto a que en el gas natural de estos países se observa un elevado contenido de hasta un 40% de sulfuro de hidrógeno. Como han demostrado las investigaciones de los inventores bajo las condiciones de laboratorio y la industria, la membrana polimérica de acetato de celulosa, en los medios con contenidos de sulfuro de hidrógeno de 5-7% en volumen, plastifican rápidamente y pierden las características básicas.

OBJETO DE LA INVENCION

Las características principales, que definen la capacidad de llevar a la práctica comercial a la membrana, son las siguientes:

selectividad de la membrana para la separación componentes principales. Para un uso comercial

eficaz para la separación de gas natural y/o que contiene hidrógeno, una membrana debe poseer una selectividad en el par H_2-CH_4 no menor que 50, y en el par CO_2-CH_4 no menor que 30. Valores inferiores de selectividad provocan el uso de esquemas de separación multietapa del componente objetivo que requiere una compresión adicional que eleva los gastos de energía y prolonga vastamente pérdidas inútiles de gas.

10 productividad específica. La productividad específica de una membrana se define por su tipo y estructura, así como por el diseño del separador de membrana (como equipo). En tanto en cuanto los procedimientos de separación de membrana se basan en las diferentes solubilidad de los gases en el polímero y la difusión de las moléculas de gas a su través, los gastos de capital de la instalación de la membrana se definen con el espesor de una barrera selectiva de membrana. Por otro lado, la membrana debe soportar una fuerza significativa de presión sobre su pared (por debajo de 5-7 MPa). De forma que los tipos más ampliamente extendidos de membranas de polímeros, que tienen un uso comercial, son de tipo asimétrica y de material compuesto.

25 geometría de la membrana. Este parámetro se define en la etapa de creación del separador de membrana. Se conocen tres tipos principales de diseños de elementos de membrana (manejo): a) fibra de hoja plana, b) de espiral y c) hueca. Para las dos primeras, se usa la membrana plana situada en forma de láminas pegadas o con volutas en espiral, según sea el caso. El tercer tipo de diseño comprende fijar una fibra de membrana en un haz, fijado

posteriormente en un dispositivo de membrana. El tipo de fibra es el de mayor perspectiva.

estabilidad química a componentes de la mezcla que se separa.

5 Teniendo en cuenta los requisitos enunciados más arriba, los polímeros de mayor perspectiva para la creación de membranas son polisulfona, polietersulfona, polímeros que contienen flúor, poliamidoimida.

La membrana isotrópica de fibra hueca, a partir de
10 poli-4-metilpenteno-1, es bien conocida (nombre comercial en Rusia "Graviton"), que se usa en Rusia en instalaciones de membrana para la separación de mezclas gaseosas, incluyendo componentes de gas natural [Kostrov Yu. A. y otros, Revista de ciencia "Chemical Fibers",
15 1986, No. 6, pp. 49-51].

Las desventajas de la membrana mencionada, se pueden atribuir a las siguientes características:

- estructuras isotrópicas, y como resultado, baja productividad específica;
- 20 · baja selectividad;
- bajas propiedades selectivas después de trabajar con mezclas en las que la concentración de hidrocarburos pesados (C_3 y pesados) es mayor que el 8% en volumen.

Es bien conocida la membrana de fibra hueca de
25 material compuesto a partir de polipropileno, con capa selectiva a partir de polietersulfona [EP MC14 B 01D 13/04, B 01D 53/22, No. 0 174 918, 1985].

Las desventajas de la membrana de material
30 compuesto, se pueden atribuir las siguientes características:

- complicidad tecnológica para aplicar una capa selectiva homogénea sobre el soporte de polipropileno;
- posibilidad de distracción de la capa selectiva,

incluyendo su extracción.

La solución técnica inmediata de este problema es una membrana asimétrica de fibra hueca de polietersulfona, producida a partir de una membrana de
5 fibra hueca de separación de gas inicial con una selectividad inicial sobre el par $H_2/CH_4 < 5$ por medio de modificación en disolución 0,02 M de HBr/n-C₅ con un tratamiento posterior de vacío hasta 24 horas [Patente de EE.UU., NC1 55/16, No. 4 472 175, 1984].

10 Las desventajas de esta solución se pueden mencionar las siguientes:

· pérdida de una selectividad alcanzada después de la modificación en el período de explotación (la selectividad del par hidrógeno/metano se reduce
15 constantemente: después de 1 día de explotación la selectividad es 147, después de 6 días - 35 y así sucesivamente);

· tiempo de uso muy corto de modificación de la disolución líquida;

20 · mantener necesariamente la membrana tratada en vacío a fin de alcanzar las propiedades selectivas requeridas hasta 24 horas.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

25

Los resultados técnicos de la solución técnica, creada por los autores de la presente invención, para la producción de membrana de fibra hueca asimétrica a partir de polietersulfona son los siguientes:

30 · altas propiedades selectivas, estables durante el tiempo del uso;

· selectividad requerida para los procedimientos de separación de hidrógeno y/o componentes de gas natural

con amplio contenido en H_2S (hasta 40% en volumen) e hidrocarburos pesados (hasta 15% en volumen).

El resultado técnico se logra debido al hecho de que la membrana de separación de gas de polímero para
5 dividir los componentes del gas natural tiene una construcción especial:

· primeramente, se trata la membrana de fibra hueca asimétrica a partir de polietersulfona para la pervaporación con mezclas de líquidos tales como $C_2H_5OH + X$, en la
10 que $X =$ tolueno, acetona, dimetilformamida, con actitud de $X = 7-12\%$ en volumen;

· luego la membrana se trata con una disolución al 2,5% en volumen de uretanosiloxano en alcohol isoamílico;

· luego se trata con una mezcla gaseosa de F_2 - HF -
15 gas inerte; el contenido de gas inerte varía de 0 a 90%, y la actitud de HF en la corriente de F_2 es igual a 4-6% en volumen.

La membrana de polímero se produce por el siguiente procedimiento: se trata una fibra hueca inicial a partir
20 de polietersulfona con las mezclas de líquidos orgánicos (C_2H_5OH -tolueno, C_2H_5OH -acetona o C_2H_5OH -dimetilforamida con contenido de disolventes orgánicos a C_2H_5OH igual a 7-12% en volumen en el período de 60-90 minutos con un próximo bombeo de vacío a la temperatura $T=293$ K durante
25 15 minutos.

La fibra hueca seca se trata con disolución al 2,5% en volumen de uretanosiloxano (por ejemplo, siloctano) en isopropanol.

Luego las fibras huecas se modifican en fase
30 gaseosa con una mezcla de $F_2:HF:N_2$ (He).

El contenido de componentes inertes varía de 0 a 90% en volumen, el contenido de HF en F_2 es 4-6% en volumen. En la tabla No. I se muestran los factores de separación reales para pares H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 para la

membrana de fibra hueca, producida en el procedimiento arriba mencionado.

Tabla I
Características de separación de la membrana
de polímero de fibra hueca producida

No.	Tratamiento de disoluciones orgánicas	Modificación de fase gas	Factor de separación	
			H ₂ /CH ₄	CO ₂ /C H ₄
1		sin modificación	1,8	7
2	disolución 8% de tolueno en C ₂ H ₅ OH	sin modificación	71	41
3	disolución 8% de tolueno en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =20:80% vol	84	47
4	disolución 8% de tolueno en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =40:60% vol	79	-
5	disolución 10% de tolueno en C ₂ H ₅ OH	sin modificación	69	35
6	disolución 10% de tolueno en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =20:80% vol	79	41
7	disolución 12% de tolueno en C ₂ H ₅ OH	sin modificación	67	35
8	disolución 12% de tolueno en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =20:80% vol	79	40
9	disolución 12% de tolueno en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =40:60% vol	73	37
10	disolución 11% de acetona en C ₂ H ₅ OH	sin modificación	92	45
11	disolución 11% de acetona en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =20:80% vol	97	53
12	disolución 11% de acetona en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =10:90% vol	103	56
13	disolución 11% de acetona en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =40:60% vol	96	-
14	disolución 11% de acetona en C ₂ H ₅ OH	F ₂ +HF=100% vol	94	50
15	disolución 7% de acetona en C ₂ H ₅ OH	Sin modificación	84	43
16	disolución 7% de acetona en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =20:80% vol	93	47
17	disolución 7% de acetona en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =10:90% vol	97	50
18	disolución 7% de acetona en C ₂ H ₅ OH	F ₂ +HF=100% vol	88	44

19	disolución 9% de dimetilforamida en C ₂ H ₅ OH	Sin tratamiento	58	34
20	disolución 9% de dimetilforamida en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =20:80% vol	71	44
21	disolución 9% de dimetilforamida en C ₂ H ₅ OH	(F ₂ +HF):N ₂ =10:90% vol	67	41

Los resultados obtenidos muestran que las muestras de la membrana tratada con mezclas de líquidos orgánicos, luego tratadas con uretanosiloxano y/o modificadas con mezclas gaseosas, que contienen flúor, permiten unas características selectivas, mejores que las propiedades selectivas de la polietersulfona inicial.

La modificación en fase de gas se puede llevar a cabo en el amplio intervalo de concentración de flúor y tiempo de tratamiento. Los resultados logrados son estables durante largo tiempo.

Las muestras de membrana, tratadas con flúor, conservan las propiedades selectivas en un medio con elevada concentración de H₂S e hidrocarburos pesados. Las propiedades asumidas de la membrana producida dependen de las propiedades de separación de la membrana inicial, contenido de la mezcla de líquidos y condiciones de modificación (concentración de flúor, presión de la mezcla de gas modificada, tiempo de tratamiento).

EJEMPLOS DE REALIZACION PREFERENTE DE LA INVENCION

Ejemplo 1

Se trata una membrana de fibra hueca asimétrica a partir de polietersulfona por pervaporación en una disolución al 8% (vol.) de tolueno en C₂H₅OH durante 65 minutos, se seca bajo vacío 15 minutos, entonces se trata en disolución al 2,5% (vol.) de uretanosiloxano con isopropanol durante 60 segundos. La fibra hueca se seca en el aire durante 12 horas a fin de alcanzar el factor

de separación estable para el par $H_2/CH_4 = 71$, $CO_2/CH_4 = 41$.

Ejemplo 2

Se trata una membrana de fibra hueca asimétrica a partir de polietersulfona por pervaporación en una disolución al 11% (vol.) de acetona en C_2H_5OH durante 75 minutos, se seca bajo vacío 15 minutos, entonces se trata durante 60 segundos en disolución al 2,5% (vol.) de uretanosiloxano con isopropanol. La fibra hueca se seca en el aire durante 12 horas. Después de secar, la membrana de fibra hueca se modifica con una mezcla gaseosa $(F_2+HF):N_2=10:90$ (vol.) durante 60 minutos; eso da por resultado un crecimiento adicional del factor de separación de 92 a 103 para el par H_2/CH_4 , y para el par CO_2/CH_4 de 45 a 56. La membrana producida en tal procedimiento mantuvo sus propiedades bajo la utilización en el medio $H_2S:CH_4=40:60$ (presión 0,3 MPa) durante 240 horas.

Ejemplo 3

Se trata durante 85 minutos una membrana de fibra hueca asimétrica a partir de polietersulfona por pervaporación en una disolución al 9% (vol.) de dimetilforamida en C_2H_5OH , se seca bajo vacío 15 minutos, entonces se trata durante 60 segundos en disolución al 2,5% (vol.) de uretanosiloxano con isopropanol. La fibra hueca se seca en el aire durante 12 horas. Después de secar, la membrana de fibra hueca se modifica con una mezcla gaseosa $(F_2+HF):N_2 = 20:80$ (vol.) durante 120 minutos; eso da por resultado un crecimiento adicional del factor de separación de 58 a 71 para el par H_2/CH_4 , y para el par CO_2/CH_4 de 34 a 44. La membrana producida en tal procedimiento mantuvo sus propiedades bajo la utilización en el medio $CH_4:(C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12}) = 85:15$ (presión 0,1 MPa) durante 240 horas.

Ejemplo 4

Se trata durante 60 minutos una membrana de fibra hueca asimétrica a partir de polietersulfona por

pervaporación en una disolución al 12% (vol.) de tolueno en C_2H_5OH , se seca bajo vacío 15 minutos, entonces se trata durante 60 segundos en disolución al 2,5% (vol.) de uretanosiloxano con isopropanol. La fibra hueca se seca en el aire durante 12 horas. Después de secar, la membrana de fibra hueca se modifica con una mezcla gaseosa $(F_2+HF):N_2 = 20:80$ (vol.) durante 45 minutos; eso da por resultado un crecimiento adicional del factor de separación de 67 a 79 para el par H_2/CH_4 , y para el par CO_2/CH_4 de 35 a 40. La membrana producida en tal procedimiento mantuvo sus propiedades bajo la utilización en el medio $H_2S:CH_4=40:60$ (presión 0,3 MPa) durante 240 horas.

Ejemplo 5

Se trata durante 90 minutos una membrana de fibra hueca asimétrica a partir de polietersulfona por pervaporación en una disolución al 7% (vol.) de acetona en C_2H_5OH , se seca bajo vacío 15 minutos, entonces se trata durante 60 segundos en disolución al 2,5% (vol.) de uretanosiloxano con isopropanol. La fibra hueca se seca en el aire durante 12 horas. Después de secar, la membrana de fibra hueca se modifica con una mezcla gaseosa $(F_2+HF):N_2 = 10:90$ (vol.) durante 60 minutos; eso da por resultado un crecimiento adicional del factor de separación de 84 a 97 para el par H_2/CH_4 , y para el par CO_2/CH_4 de 43 a 50. La membrana producida en tal procedimiento mantuvo sus propiedades bajo la utilización en el medio $CH_4:(C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12}) = 85:15$ (presión 0,1 MPa) durante 240 horas.

El empleo de la invención permite:

- 5 * realizar el proceso de separación para mezclas gaseosas, que contienen H_2 o componentes de gas natural, con mayor eficacia que las membranas producidas hasta ahora;
- * separar mezclas con alto contenido de H_2S (hasta 40% en vol.) e hidrocarburos pesados (hasta 15% en vol.);
- 10 * cambiar condiciones de modificación y/o tratamiento para producir membranas con diferentes propiedades requeridas sobre la base de un solo tipo de membrana inicial - membrana de fibra hueca a partir de polietersulfona para pervaporación;
- 15 * aumentar la esfera de uso para la membrana de pervaporación;
- * usar una modificación de flúor en fase gas en todas las etapas de la creación del separador de membrana: como una membrana, como un manojo
- 20 (elemento de membrana) o separador de membrana preparado.

REIVINDICACIONES

1. Membrana de polímero para la separación de componentes de gas natural, que comprende fibra hueca
5 asimétrica, a partir de polietersulfona con fines de pervaporación, tratada con mezclas de líquidos ($C_2H_5OH + X$), en la que $X =$ tolueno, acetona, dimetilformamida, con un contenido de $X=7-12\%$ (vol.) en la mezcla, tratados
posteriormente con una disolución al $2,5\%$ (vol.) de
10 uretanosiloxano en alcohol isopropílico.

2. Membrana de polímero, según la reivindicación 1, caracterizada porque se usa membrana de fibra hueca a partir de polietersulfona, modificada con mezcla gaseosa
15 $[(F_2 - HF) : \text{gas inerte}]$ con contenido de $(F_2 - HF)$ en el intervalo de $0-90\%$ (vol.), y concentración de HF en flúor de $4-6\%$ (vol.).

